

静電ヘテロ凝集による単分散磁性シリカ粒子の合成に関する研究

著者	松本 秀樹
号	53
学位授与番号	4140
URL	http://hdl.handle.net/10097/42554

氏 名	まつもと ひでき 松本 秀樹
授 与 学 位	博士(工学)
学位授与年月日	平成21年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)化学工学専攻
学位論文題目	静電ヘテロ凝集による単分散磁性シリカ粒子の合成に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 今野 幹男
論文審査委員	主査 東北大学教授 今野 幹男 東北大学教授 猪股 宏 東北大学教授 村松 淳司

論文内容要旨

第1章 緒論

本章では本研究における背景および目的を示した。

微粒子材料は、化粧品、塗料、プリンタのトナー、診断薬用担体など幅広い用途に使用され、今日の生活に不可欠な存在となっている。粒子はその用途に対応すべく様々な特性を持つことが求められ、粒子のサイズおよび形状の均一性(単分散性)、磁性、誘電性、蛍光特性などの機能を持つ粒子が研究されるようになった。また、目的とした機能を効率的に発現させるための異種材料との複合化も盛んに研究されるようになった。最近では複合粒子の単分散性のみならず、個々の複合粒子に含有する機能成分の均一性まで制御することが強く求められるようになっている。

このような高度な粒子形態制御を必要とする機能性複合粒子の一つに磁性複合粒子がある。磁性複合粒子はドラッグデリバリーやバイオセパレーションなど、医療バイオ分野への応用展開が期待されている。この応用に際して、複合粒子は誘導効率や所要時間の観点から外部磁場に対する高い応答性が求められる。さらに、高精度な検査や対象物質の回収効率の向上などを目的とした場合には、個々の磁性粒子が外部磁場に対して均一に応答することが必要であり、単分散性や個々の粒子の磁性体含有量までも均一にすることが強く求められる。また、単分散な磁性複合粒子を得ることができれば、フォトニック結晶の構成材料など、新たな用途も期待できる。

このように高い均一性を持つ磁性複合粒子は、ミクロンオーダーにおいて得られている。しかし、比表面積を有効に利用できるサブミクロンサイズにおいては、高い磁化と磁性含有率の均一性を持つ単分散性複合粒子は得られていないのが現状である。これは、複合化に使用する磁性体の分散安定性が低く、複合化の過程で磁性体が凝集することが主な原因である。これに対し、既存の単分散粒子を担体として使用し、電荷の

正負が異なる粒子を吸着させる静電的ヘテロ凝集法は、単分散な複合粒子を得る手法として知られ、近年では粒径均一性の高い磁性複合粒子の作製が検討されている。しかし、ヘテロ凝集過程において磁性粒子の劣化が問題となっており、粒径均一性と高い飽和磁化を兼ね備えた複合粒子は得られていない。また、個々の磁性複合粒子に含まれる磁性体含有量の均一性についてはほとんど検討されていないのが現状である。

このような背景から本研究では、サブミクロンサイズにおいて静電的ヘテロ凝集を利用して、単分散性と磁性体含有率の均一性を兼ね備え、かつ高い磁性含有率を有する磁性複合粒子を合成することを目的として検討を行なった。

第2章 既往の研究

本章では磁性複合粒子の合成に関する既往の研究を紹介し、本研究における課題を明らかにした。

化学反応を利用した磁性複合粒子の合成は、数多く報告されているが、1章で述べたようにその多くは磁性粒子の凝集や複合過程での分散不安定化のために、粒子形態および内包する磁性体の量が不均一であり、均一性の高い粒子の合成は困難であった。これに対し、単分散粒子を担体として利用することで、単分散性複合粒子を得るヘテロ凝集法がある。ヘテロ凝集による複合化過程では異種粒子表面間での化学反応を伴うヘテロ凝集法があるが、より容易な単分散性複合粒子の合成法として静電引力を利用する手法が報告されている。従来、静電ヘテロ凝集による磁性複合粒子の合成は、磁性粒子が正、担体粒子が負に帯電する酸性条件下において検討されてきた。しかし、酸性条件下ではマグネタイトに代表される磁性体が酸化する可能性が高く、磁性体との複合化過程で磁性体が劣化するという問題を伴っていた。また、複合化過程において磁性体が分散不安定であると単分散な磁性複合粒子が得られないという問題もあった。

第3章 複合粒子合成のためのマグネタイトナノ粒子の合成

3章では、2章における課題を解決するために、静電ヘテロ凝集に適用可能なカチオン性かつ高い分散安定性を有するマグネタイトナノ粒子の合成を検討した。

マグネタイトナノ粒子は、2価と3価の鉄イオンを含む水溶液にアンモニア水を添加して塩基性にするこ
とで粒子を得る共沈法を用いて合成した。マグネタイトナノ粒子の分散安定化のために、種々の分散安定剤
を検討し、アミノ基を有するシランカップリング剤 APS(3-アミノプロピルトリメトキシシラン)および、4
級アミンを有するシランカップリング剤 TSA(*N*-trimethoxysilylpropyl-*N,N,N*-trimethylammonium chloride)を使
用した場合に分散安定なマグネタイトナノ粒子が得られ、特に TSA を使用した粒子で分散安定性が優れて
いた。表面電荷は、APS および TSA を使用した条件でマグネタイトナノ粒子が酸化しない塩基性条件でも
正電荷を示した。これは、シランカップリング剤がマグネタイトナノ粒子表面に結合したことで、塩基性官

能基を導入できたためである。

高い分散安定性と正電荷表面を兼ね備えた TSA 修飾マグネタイトナノ粒子は、TSA の添加時間を変えることで粒径を 3~10nm の範囲で制御できた。これらマグネタイトナノ粒子は粒径に依らず pH10 以下の広い範囲において正電荷を示し、水溶媒中でも高い分散安定性を有していた。マグネタイトナノ粒子の飽和磁化は粒径とともに増大する傾向を示し、粒径 10nm のマグネタイトナノ粒子は従来法と同等の高い飽和磁化を有していた。また、この粒子は粒子濃度 50wt% 以上の高濃度懸濁液中でも分散安定であり、磁性流体特有のスパイク現象を示した。

第 4 章 静電ヘテロ凝集による単分散マグネタイトシリカ複合粒子の合成

4 章では、静電ヘテロ凝集を用いて分散安定かつ単分散なマグネタイト-シリカ粒子の作製を検討した。

ヘテロ凝集粒子は、3 章で合成した正電荷マグネタイトナノ粒子の懸濁液と、金属アルコキシド重合法で合成した単分散シリカ粒子の懸濁液を混合し、シリカ表面に吸着しなかった過剰量のマグネタイトナノ粒子を遠心分離によって取り除くことで作製した。

まず、マグネタイトナノ粒子とシリカ粒子の混合比を検討することで、シリカ表面へのマグネタイトの吸着量を検討した。マグネタイトナノ粒子の最大吸着量は、遊離のマグネタイトナノ粒子が少量観察される条件において観測された。次に、使用するシリカ粒子の粒径の影響について検討した。単位シリカ表面積に対して一定量のマグネタイトナノ粒子を作用させ、ヘテロ凝集粒子を作製した。その結果、シリカ粒径が 100nm 以下ではマグネタイトナノ粒子とシリカ粒子の無秩序な凝集が生成したが、100nm 以上の条件においてシリカ粒子の持つ単分散性が維持された状態でヘテロ凝集粒子が生成した。また、作製したヘテロ凝集粒子の飽和磁化はシリカ粒径が小さいほど大きく、マグネタイトナノ粒子の吸着量は単位シリカ表面積に対してほぼ一定の値を示した。作製した種々の粒径のヘテロ凝集粒子を用いて、磁場存在下において規則配列構造を作製した。その結果、シリカ粒径 165nm 以上のすべての粒子が規則配列構造を形成した。これは、粒子の凝集や形状の不均一な粒子の存在および分散不安定な粒子など、規則配列構造の形成を阻害する粒子がほとんどないことを意味し、生成したヘテロ凝集粒子は単分散かつ分散安定であることが示された。

第 5 章 高磁性含有率を有する単分散マグネタイトシリカ複合粒子の合成

5 章ではシリカコートとヘテロ凝集の繰り返しによる複合粒子の磁性含有量の向上を検討した。

4 章で作製したヘテロ凝集粒子は、マグネタイトナノ粒子が露出した構造のため、ナノ粒子が脱離する恐れがある。そこで、ヘテロ凝集粒子表面をシリカによって被覆し、表面の保護を検討した。シリカ層はケイ酸ナトリウム(水ガラス)の析出を利用した手法を用いた。その結果、シリカコート前後で粒子凝集はほとん

ど発生せず、コート後の粒子表面には厚さ約 2nm の薄いシリカ層の形成を観察した。シリカ粒子とシリカコート後の複合粒子の表面電荷はほぼ同じ負電荷を示したため、複合粒子表面がシリカで被覆されたことがわかった。

シリカコートによって得られた負電荷表面を利用して、正電荷マグネタイトナノ粒子をヘテロ凝集させることが可能となる。このため、ヘテロ凝集と水ガラスによるシリカコートを交互に繰り返し、複合粒子の飽和磁化の向上を目指した。その結果、コート回数の増加に伴い粒径の増加が見られ、マグネタイトを含む層の厚さが増大した。粒径分布を示す分散度は緩やかな増加傾向を示したが、シリカ粒子の単分散性は維持されていた。飽和磁化はコート回数の増加とともに増加した。以上より、繰り返しコートは単分散性磁性複合粒子の飽和磁化向上に有効な手法であるといえる。

得られた複合粒子 1 個に含まれる Fe / Si 元素比を EDX により測定し、各コート回数あたり 10 個以上の粒子を測定することで、元素比の平均と標準偏差を求めた。その結果、元素比は飽和磁化と同様にコート回数の増加とともに増加した。元素比の標準偏差は増加傾向を示したが、平均値に対する標準偏差の割合で定義される分散度は、コート回数の増加に伴い低下する傾向が認められ、複合粒子のマグネタイト含有率の均一性が高まることがわかった。

第 6 章 総括

高分散安定性かつ正電荷表面を持つマグネタイトナノ粒子の合成に成功し、シリカ粒子との静電ヘテロ凝集によって単分散マグネタイト-シリカ粒子を得た。さらに静電ヘテロ凝集を繰り返すことで、高磁性含有率とその均一性を兼ね備えた単分散マグネタイト-シリカ粒子の合成に成功した。

論文審査結果の要旨

磁性体を包含した磁性複合粒子は医療・バイオ分野での応用展開や、自己組織化による規則配列構造の形成などの観点から注目されている。特に医療・バイオ分野では、高い磁気応答性を有する単分散（粒子形態が均一な）粒子が求められているが、最近では、高精度な検査や対象物質の選択的回収などの目的から、個々の磁性粒子が磁場に対して均一に応答することも必要とされている。本論文では粒子表面積を有効に活用できるサブミクロンサイズにおいて静電ヘテロ凝集を用い、高い磁化と磁性含有率の均一性を持つ単分散磁性シリカ粒子の合成を検討し、その成果についてまとめている。

本論文は以下に示す6章から構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章は既往の研究であり、磁性複合粒子の合成における報告例について述べ、単分散磁性シリカ粒子の合成には静電ヘテロ凝集が有効である点、および本手法を適用する際の問題点を明確にしている。

第3章は静電ヘテロ凝集に用いるための正電荷表面と高分散安定性を兼ね備えたマグネタイトナノ粒子の合成を検討している。マグネタイトナノ粒子の分散安定剤として数種類の物質を検討し、その中で4級アミンを有するシランカップリング剤を用いた場合に、高い分散安定性と正電荷表面を有するマグネタイトナノ粒子を合成できることを示した。

第4章では3章で合成したカチオン性マグネタイトナノ粒子を、アニオン性シリカ粒子と静電的にヘテロ凝集させる手法を検討した。使用するシリカの粒径がマグネタイトナノ粒子の粒径に比べ十分大きい場合、シリカ粒子の形態が保持されたヘテロ凝集粒子が生成すること、およびマグネタイトナノ粒子がシリカ表面に対してほぼ一定の密度で吸着することを示した。作製したヘテロ凝集粒子は規則配列体を形成し、ヘテロ凝集粒子は単分散かつ分散安定であることを明らかにした。

第5章ではまず、ヘテロ凝集で作製した粒子表面からのマグネタイトナノ粒子の脱離を防ぐためにシリカコートを検討した。さらに、得られたシリカ表面の負電荷を利用し、ヘテロ凝集とシリカコートを交互に繰り返して、磁性含有率の向上を検討した。作製した粒子は単分散であり、高い磁性含有率とその均一性も兼ね備えていることを示した。

第6章は総括であり、本論文の結論および今後の展望について述べている。

以上、要するに本論文は、高度な粒子表面荷電制御技術を単分散粒子の高機能化に適用したものであり、機能性複合粒子合成のみならず化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。